

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

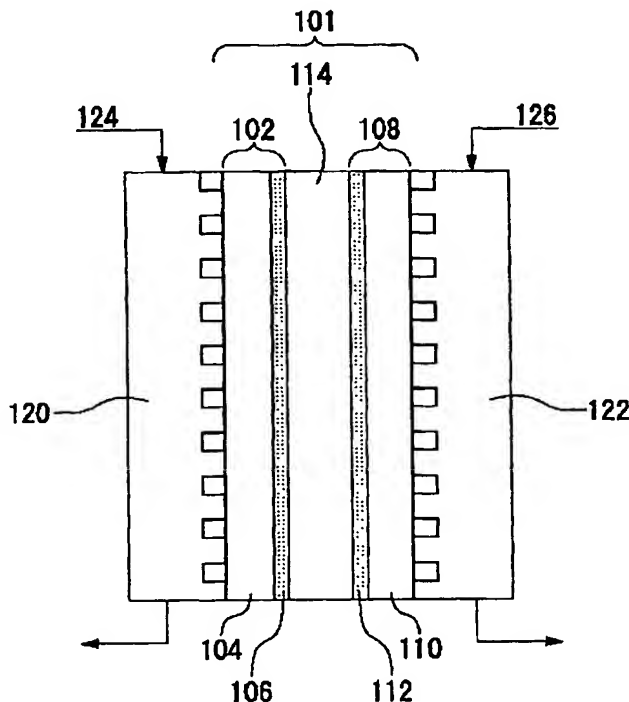
(10) 国際公開番号
WO 2004/004050 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/06, 8/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008240
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 27 日 (27.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-190985 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 眞子 隆志 (MANAKO, Takashi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 吉武 務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 島川 祐一 (SHIMAKAWA, Yuichi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 中村 新 (NAKA-MURA, Shin) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 黒島 貞則 (KUROSHIMA, Sadanori) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 木村 英和 (KIMURA, Hidekazu) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 今井 英人 (IMAI, Hideto) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). [続葉有]

(54) Title: FUEL FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL, SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND METHOD OF USE THEREOF

(54) 発明の名称: 固体電解質型燃料電池用燃料及び固体電解質型燃料電池並びにその使用方法



(57) Abstract: A fuel for solid electrolyte fuel cell that enables inhibiting crossover, thereby realizing high output of fuel cell and high fuel efficiency. A substance that does not permeate solid polymer electrolyte membrane (114) is dissolved in fuel (124). Thus, an osmotic pressure directed from oxidizer electrode (108) to fuel electrode (102) is generated at the interface of the fuel (124) of the fuel electrode (102) and the solid polymer electrolyte membrane (114). Therefore, the migration of water from the fuel electrode (102) to the oxidizer electrode (108) can be inhibited, thereby enabling fuel crossover.

(57) 要約: クロスオーバーを抑制することが可能な固体電解質型燃料電池用燃料を提供し、燃料電池の高出力化及び高燃料効率化を実現する。燃料124中に固体高分子電解質膜114を透過しない物質を溶解させる。これにより、燃料極102中の燃料124と固体高分子電解質膜114との間の界面において、酸化剤極108から燃料極102への方向の浸透圧が生じる。そのため、燃料極102側から酸化剤極108側への水分の移動が抑制されることから、燃料のクロスオーバーを抑制することが可能となる。



気株式会社内 Tokyo (JP). 久保 佳実 (KUBO, Yoshimi)
[JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 日
本電気株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 浜田 治雄 (HAMADA, Haruo); 〒107-0062 東
京都 港区 南青山 3 丁目 4 番 1 2 号 知恵の館 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

固体電解質型燃料電池用燃料及び固体電解質型燃料電池並びにその使用方法

技術分野

本発明は、固体電解質型燃料電池用燃料及び固体電解質型燃料電池並びにその使用方法に関し、特に、固体電解質型燃料電池のクロスオーバーを抑制することが可能で、燃料電池の高出力化及び高燃料効率化を実現することが可能な、固体電解質型燃料電池用燃料及び固体電解質型燃料電池並びにその使用方法に関する。

背景技術

固体電解質型燃料電池は、たとえばパーフルオロスルホン酸膜等の固体高分子電解質膜を電解質とし、この膜の両面に燃料極および酸化剤極を接合して構成され、燃料極に水素、酸化剤極に酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。

各電極では次のような電気化学反応が生じている。

燃料極： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

酸化剤極： $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

この反応によって、固体高分子型燃料電池は常温・常圧で 1 A/cm^2 以上の高出力を得ることができる。

燃料極および酸化剤極には、触媒物質が担持された炭素粒子と固体高分子電解質との混合体が備えられている。一般的に、この混合体は、燃料のガスの拡散層となるカーボンペーパーなどの電極基体上に塗布されて構成される。これら2つの電極により固体高分子電解質膜を挟み、熱圧着することにより燃料電池が構成される。

この構成の燃料電池において、燃料極に供給された水素ガスは、電極中の細孔を通過して触媒に達し、電子を放出して水素イオンとなる。放出された電子は燃料極内の炭素粒子および固体電解質を通過して外部回路へ導き出され、外部回路より酸化

剤極に流れ込む。

一方、燃料極において発生した水素イオンは、燃料極中の固体高分子電解質および両電極間に配置された固体高分子電解質膜を通して酸化剤極に達し、酸化剤極に供給された酸素と外部回路より流れ込む電子と反応して上記反応式に示すように水を生じる。この結果、外部回路では燃料極から酸化剤極へ向かって電子が流れ、電力が取り出される。

以上、水素を燃料とした燃料電池について説明したが、近年はメタノールなどの液体有機燃料を用いた燃料電池の研究開発も盛んに行われている。

液体有機燃料を使用する燃料電池には、液体有機燃料を水素ガスへ改質して燃料として使用するものや、ダイレクトメタノール型燃料電池に代表されるような、液体有機燃料を改質せずに燃料極に直接供給するものなどが知られている。

中でも、液体有機燃料を改質せずに燃料極に直接供給する燃料電池は、液体有機燃料を直接燃料極に供給する構造であるため、改質器のような装置を必要としない。そのため、電池の構成を簡単なものとすることができ、装置全体を小型化することが可能であるというメリットを有している。また、水素ガスや炭化水素ガス等の気体燃料と比較して、液体有機燃料は容易かつ安全に運搬可能であるという利点も有している。

一般的に、液体有機燃料を使用する燃料電池においては、電解質として固体高分子イオン交換樹脂からなる固体高分子電解質膜が用いられる。ここで、燃料電池が機能するためには、水素イオンがこの膜中を燃料極から酸化剤極へ移動することが必要であるが、この水素イオンの移動には水の移動が伴うことが知られており、当該膜には一定の水分が含まれていることが必要である。

しかし、特に水に対して親和性の高いメタノールなどの液体有機燃料を用いる場合、当該液体有機燃料は水分を含んだ固体高分子電解質膜に拡散し、さらには、酸化剤極まで到達するクロスオーバーという現象を引起す。このクロスオーバーが発生すると、本来燃料極において電子を提供すべき液体有機燃料が酸化剤極側で酸

化されてしまい、燃料として有効に使用されない。このため、電圧や出力の低下、並びに燃料効率の低下を引き起こす。

発明の開示

従って、本発明は、クロスオーバーを抑制することが可能な固体電解質型燃料電池用燃料を提供することを目的とする。

更に、本発明は、固体電解質型燃料電池が高出力及び高燃料効率を有することを可能にする固体電解質型燃料電池用燃料を提供することを目的とする。

更に、本発明は、クロスオーバーを抑制することが可能な固体電解質型燃料電池の使用方法を提供することを目的とする。

更に、本発明は、高出力及び高燃料効率を有する固体電解質型燃料電池の使用方法を提供することを目的とする。

更に、本発明は、クロスオーバーを抑制することが可能な固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

更に、本発明は、高出力及び高燃料効率を有する固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

上記課題を解決する本発明によれば、固体電解質膜を有する燃料電池用燃料であって、前記燃料は、液体有機燃料と、硫酸を除く化合物であって前記固体電解質膜を透過せず且つ前記液体有機燃料に溶解した化合物とを含む固体電解質型燃料電池用燃料が提供される。

固体電解質型燃料電池に用いる固体電解質膜には、一般に、ナフィオン（登録商標）等に代表される、高い水素イオン伝導性を有する固体電解質膜が使用されている。こうした固体電解質膜における高い水素イオン伝導性は、固体電解質が水分を含むことによって発現するのであるが、一方では、この水分の含有により、メタノールのような液体有機燃料が水に容易に溶解し、酸化剤極まで到達してしまうというクロスオーバーの発現を促すこととなる。

そこで本発明では、燃料極に供給される液体有機燃料と固体電解質膜との間の界面において生じる浸透圧に着目し、燃料中に固体電解質膜を透過しない物質を化合物として溶解させる。上記固体電解質膜は、水を通過させる一方で、当該化合物を通過させない半透膜として機能する。そのため、液体有機燃料と固体電解質膜との間の界面において、酸化剤極から燃料極への方角の浸透圧が生じる。したがって、燃料極側から酸化剤側への水の移動が抑制されるため、液体有機燃料の酸化剤側への移行も低減することができる。すなわちクロスオーバーを低減することが可能となる。

ここで、従来、燃料以外の物質を燃料とともに燃料極に供給しつつ発電する燃料電池の技術は存在していた。たとえば、特公平8-21396号公報には、燃料極に対し、メタノールと硫酸とを含む燃料を供給しながら発電する燃料電池の技術が開示されている。この硫酸は、水素イオンを輸送するための電解液として供給されている。したがって、水素イオン伝導度を維持するために、硫酸を一定濃度以上とし、燃料を強酸性に保つ必要がある。このため、集電体や金属製シールなど、電池内の金属製部品の腐食が進行しやすく、電池の長期信頼性の確保が十分とは言えず、電池が破損するに至る可能性もあった。また、電池が破損に至り硫酸が人体に接触した場合、硫酸は不揮発性であることから、皮膚の組織破壊や炎症等、悪影響を及ぼすことが懸念される。こうしたことに鑑み、本発明では、液体有機燃料に溶解させる化合物として、硫酸以外の化合物を用いる。

また、本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記化合物は非電解質であることが好ましい。

高い起電力を得る目的で複数の単位セルを直列に接続し、燃料電池を運転する場合、電解質を燃料に添加すると水の電気分解が生じることから、得られる出力が低下してしまう。このような場合、上記化合物として非電解質を選択することにより、水の電気分解を抑制しつつ、浸透圧を生じさせることが可能となる。

また、本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記化合

物が、上記液体有機燃料を除く有機化合物であることが好ましい。

本発明の固体電解質型燃料電池用燃料に、上記液体有機燃料を除く有機化合物が添加されていることから、燃料の電気抵抗が高く保たれている。このため、燃料電池内において、水の電気分解を抑制しつつ、浸透圧を生じさせることができる。上記有機化合物は、糖類、アルコール類およびアミン類よりなる群から選択される少なくとも一種類からなることが好ましい。上記化合物が糖類、アルコール類またはアミン類であるため中性ないし弱塩基性である。したがって、燃料電池内の金属製部品を腐食することがないため、燃料電池の長期信頼性確保に資することができる。また、糖類、アルコール類またはアミン類は、電気化学的に安定であることから、安定して浸透圧を生じさせる効果を有する。

また、本発明によれば、上記化合物は硫酸を除く強電解質であることが好ましい。

強電解質は、陰イオンと陽イオンとに分離した状態で液体有機燃料に溶解している。この陰イオンは、固体電解質膜を透過することができない。なぜなら、固体電解質膜中は、水素イオン伝導性を担保するために例えばスルホン酸基などのマイナスの電荷を帯びた官能基を多数備えており、当該陰イオンはそれら官能基と電氣的に反発するためである。したがって、燃料と固体電解質膜との間の界面において、浸透圧が生じる。

また、強電解質を選択した場合、強電解質の少量の添加で高い浸透圧を得ることが可能となる。たとえば、一個の Na_2SO_4 分子を上記燃料中に溶解させる場合、 Na_2SO_4 分子は二個の Na^+ イオンと一個の SO_4^{2-} イオンに電解する。そのため、一個の Na_2SO_4 分子により、三分子分の浸透圧を得ることができる。

また、燃料中に電解質を溶解させることにより、当該燃料の伝導度が向上する。これにより、燃料電池の内部抵抗損失が軽減することから、燃料電池の出力向上に寄与することができる。

なお、硫酸は強電解質ではあるが、強酸性および不揮発性であることから、上記したように、電池の長期信頼性の確保および人体への影響の観点から、本発明にお

ける強電解質から除外している。

また、本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記強電解質が、塩酸塩、硝酸塩または硫酸塩であることが好ましい。

強電解質として上記化合物を選択することにより、燃料を中性に保つことができる。したがって、燃料電池内の金属製部品の腐食等を生じることがないことから、燃料電池の耐久性に悪影響を与えることなく、クロスオーバーの問題を解消することが可能となる。

また、本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記化合物の濃度は、 $1\text{ mmol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ であることが好ましい。

上記化合物の濃度を $1\text{ mmol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ の範囲とすることにより、クロスオーバーを軽減するために必要十分な浸透圧を生じせしめることが可能となる。

また、本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池用燃料において、上記固体電解質型燃料電池用燃料のpH値が、4～8であることが好ましい。

上記固体電解質型燃料電池用燃料のpH値を4～8の範囲とすることにより、固体電解質膜への悪影響や、燃料電池内の金属製部材の腐食を生じさせず、燃料電池の安定した運転に寄与することができる。

また、本発明によれば、燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極と前記酸化剤との間に配置された固体電解質膜とを含む固体電解質型燃料電池の使用方法であって、

液体有機燃料と、硫酸を除く化合物であって前記固体電解質膜を透過せず且つ前記液体有機燃料に溶解した化合物とを含む燃料を、前記燃料極に、供給する固体電解質型燃料電池の使用方法が提供される。

この使用方法により、クロスオーバーの問題を解消し、良好な電池効率を長期間にわたって安定的に実現することができる。

また、本発明によれば、燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極と前記酸化剤との間に配置された固体電解質膜と、前記燃料極に供給された燃料とを含む固体電解質型燃料電池であって、前記燃料は、液体有機燃料と、硫酸を除く化合物であって、前

記固体電解質膜を透過せず且つ前記液体有機燃料に溶解した化合物とを含む固体電解質型燃料電池が提供される。

本発明の固体電解質型燃料電池は、液体有機燃料のクロスオーバーが抑制されているため、出力が高く、電池効率が良好である。

また、本発明によれば、上記燃料極に上記の固体電解質型燃料電池用燃料を供給する供給手段を更に含むよう構成し得る。

本発明に係る燃料電池は、燃料極、酸化剤極、および該燃料極と該酸化剤極との間に介在する固体電解質膜とを有し、その燃料極に液体有機燃料が直接供給される構成を採っている、いわゆるダイレクト型の燃料電池である。ダイレクト型の燃料電池は電池効率が高く、改質器が不要であるため省スペース化を図ることが可能である等の利点を得られる反面、メタノールなどの液体有機燃料のクロスオーバーが問題となる。本発明によれば、こうしたクロスオーバーの問題を解消しつつ、良好な電池効率を長期間にわたって安定的に実現することができる。

また、本発明によれば、上記の固体電解質型燃料電池において、上記燃料極から排出される使用済み燃料を回収する回収手段と、上記回収手段により回収された使用済み燃料中の液体燃料および化合物の濃度を調整する濃度調整手段と、上記濃度調整手段により濃度が調整された上記使用済み燃料を上記供給手段へ輸送する輸送手段と、をさらに含むことが好ましい。

本発明の燃料電池は、燃料極において消費されなかった液体有機燃料を再利用することが可能であるため、液体有機燃料を無駄なく高効率で使用することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施の形態に係る固体電解質型燃料電池の構造の一例を模式的に示した断面図である。

図2は、本発明の一実施の形態に係る燃料電池の構造の一例を模式的に示した断面図である。

図3は、本発明の一実施の形態に係る燃料電池の燃料供給系の構造の一例を模式的に示したブロック図である。

[発明の実施の形態]

以下、本発明の一実施の形態につき図面を参照して説明する。

図1は、本発明の一実施の形態に係る固体電解質型燃料電池の構造の一例を模式的に示した断面図である。燃料電池100は、複数の電極-電解質接合体101を含み、該複数の電極-電解質接合体101は、燃料極側セパレータ120および酸化剤極側セパレータ122を介して電氣的に互いに接続される。複数の電極-電解質接合体101の各々は、燃料極102、酸化剤極108および固体高分子電解質膜114から構成される。該燃料極102は、更に基体104および触媒層106から構成される。該酸化剤極108は、更に基体110および触媒層112から構成される。

各電極-電解質接合体101の燃料極102には、燃料極側セパレータ120を介して燃料124が供給される。また、各電極-電解質接合体101の酸化剤極108には、酸化剤極側セパレータ122を介して空気あるいは酸素などの酸化剤126が供給される。

固体高分子電解質膜114は、燃料極102と酸化剤極108とを隔てるとともに、両者の間で水素イオンを移動させる役割を有する。このため、固体高分子電解質膜114は、水素イオンの導電性が高い膜であることが好ましい。また、化学的に安定であって機械的強度が高いことが好ましい。

固体高分子電解質膜114を構成する材料は、スルホン基、リン酸基、ホスホン基、ホスフィン基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子を含む。こうした極性基を有する有機高分子の好適な典型例は、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子や；ポリスチレンスルホン酸

共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体や；アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類と α -ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体や；スルホン基含有パーフルオロカーボン（ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（旭化成社製））や；カルボキシル基含有パーフルオロカーボン（フレミオン（登録商標）S膜（旭硝子社製））を含むが、必ずしもこれらに限定されるものではない。このうち、スルホン化ポリ（4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン）、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子を選択した場合、液体有機燃料の透過を抑制でき、クロスオーバーによる電池効率の低下を抑えることができる。

燃料極１０２の基体１０４および酸化剤極１０８の基体１１０は、ともに、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属などの多孔性基体を用いることができる。また、基体の撥水処理にはポリテトラフルオロエチレンなどの撥水剤を用いることができる。

また燃料極１０２の触媒の典型例は、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金、銀、ニッケル、コバルト、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムを含むが、必ずしもこれらに限定する必要はない。例示したこれら触媒を単独または二種類以上組み合わせて用いることができる。

一方、酸化剤極１０８の触媒としては、燃料極１０２の触媒と同様のものが用いることができ、上記例示物質を使用することができる。なお、燃料極および酸化剤極の触媒は同じものを用いても異なるものを用いてもよい。

また、触媒を担持する炭素粒子としては、アセチレンブラック（デンカブラック（登録商標、電気化学工業社製）、XC72（Vulcan社製）など）、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどが例示される。炭素粒子

の粒径は、たとえば、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.06 \mu\text{m}$ とする。

また、燃料としては、C-H結合を有する液体有機燃料が好ましく用いられる。C-H結合を有する液体有機燃料の典型例は、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、ジメチルエーテルなどのエーテル類、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン類、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基等の親水基を有するシクロパラフィン類、シクロパラフィンの一置換体または二置換体を含むが、必ずしもこれらに限定されるものではない。ここで、シクロパラフィン類は、シクロパラフィンおよびその置換体をいい、芳香族化合物以外のものである。

本発明の燃料電池用燃料には、浸透圧を生じせしめる目的で、固体高分子電解質膜114を透過しない化合物を溶解させる。こうすることにより、燃料極102中の燃料124と固体高分子電解質膜114との間の界面に、酸化剤極108から燃料極102への方向の浸透圧を安定的に生じさせ、燃料極102から酸化剤極108への方向の水分の移動を抑制することができる。この水分の移動の抑制により、液体有機燃料が燃料極側から酸化剤極側へ移動することを軽減することができる。したがって、上記クロスオーバーの問題の改善を図ることが可能となり、電池効率の向上を図ることができる。

また、安定して浸透圧を生じせしめるために、上記化合物は電気化学的に不活性であることが好ましく、さらに、不揮発性であることが好ましい。

上記の化合物は、液体有機燃料に予め溶解させておいてもよい。また、燃料電池を運転する直前に、上記の化合物を液体有機燃料に添加してもよい。

上記条件を満たす化合物としては、強電解質や有機化合物などを挙げることができる。

強電解質の典型例は、 NaCl 、 KCl 、 NaNO_3 、 NH_4NO_3 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 を含むが必ずしもこれらに限定されるものではない。

強電解質は、液体有機燃料において陽イオンと陰イオンとに分かれて溶解する。このため、当該液体有機燃料中において、一分子の強電解質は二分子あるいは三分子として振る舞うため、少量の添加により高い浸透圧を生じさせることが可能となる。

強電解質は、当該液体有機燃料の水素イオン伝導性を向上させる効果を有するため、電池の内部抵抗を抑えることが可能となる。したがって電池の出力を高めることができる。

ここで、硫酸 (H_2SO_4) は強電解質ではあるが、上記化合物としての選択を避ける。硫酸は腐食性が強く、燃料電池内の金属製部品を著しく劣化させることから、燃料電池の長期信頼性を担保することが困難となるためである。また、硫酸は不揮発性であるため、人体に対して皮膚の組織破壊や炎症等、悪影響を及ぼすことがあることから、燃料を取り扱う際および万一の燃料漏れが生じた際の安全性を考慮すると、硫酸の選択は好ましくないからである。

有機化合物としては、糖類、アルコール類、アミン類など、親水性を有するものが挙げられる。

糖類の典型例は、グリセルアルデヒド、ピシドロキシアセトン、リボース、デオキシリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フルクトース、ガラクトースなどの糖類；ソルビトール、マンニトール、イノシトールなどの糖アルコール類；グルコサミン、コンドロサミンなどのアミノ糖類を含むが、必ずしもこれらに限定する必要はない。また上記の糖類が複数結合した二糖類、三糖類、多糖類なども使用可能である。

アルコール類の典型例は、炭素数3個以上のアルコール類、たとえば、ヘプタノール、ヘプタンジオール、ヘプタントリオール、オクタノール、オクタンジオール、ノナノール、ノナンジオール、イソノナノールなどの高級アルコール類や；シクロヘプタノールやシクロノナンジオールなどの環状脂肪族アルコール類や；二環系以上の多環系脂肪族アルコール類や；ジエチレングリコールなどのエーテル結合を含

んだ化合物を含むが、必ずしもこれらに限定する必要はない。

アミン類の典型例は、炭素数3個以上のアミン類、たとえば、プロパンアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ブタンアミンなどの脂肪族アミン類や；ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリンなどの環状アミン類を含むが、必ずしもこれらに限定する必要はない。

液体有機燃料中の上記化合物の濃度は、 $0.1 \text{ mmol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $1 \text{ mmol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ とすることができる。こうすることにより、クロスオーバーを軽減するために必要十分な浸透圧を生じせしめることが可能となる。

なお、上記化合物を溶解させた燃料電池用燃料は、 $\text{pH} 4 \sim 8$ の範囲とすることが好ましい。固体電解質膜は水素イオン伝導性を備えるため、酸性状態に保たれている。燃料が強塩基性であると、固体電解質膜内において中和反応が生じることから、水素イオン伝導性が失われてしまう。したがって、水素イオン伝導性が失われることを避けるため、燃料電池用燃料は $\text{pH} 4 \sim 8$ の範囲とする。これにより、燃料電池の動作を妨げることなく、浸透圧を生じせしめることが可能となる。さらに、燃料を $\text{pH} 4 \sim 8$ の範囲とすれば、集電体や電極、金属製シール等の金属製部品に対する腐食等の悪影響を与えることが少なく、信頼性の高い燃料電池を提供することができる。

以下の視点で、強電解質化合物或いは有機化合物のいずれかを選択することが好ましい。強電解質は、水素イオン伝導性を上昇させることが可能であるという点では好ましいが、単位セルを多数直列に接続し、電池全体の電圧が1 V程度以上となる場合は、水の電気分解が生じてしまう。このような場合には、電解質は採用せず、たとえば上記したような有機化合物を使用することができる。こうすることにより、燃料の液抵抗を適度に高く保ち、水の電気分解を生じさせることなく、上記浸透圧を生じせしめることができる。

本発明における燃料極102および酸化剤極108の作製方法は特に制限がない。

が、たとえば以下のようにして作製することができる。

まず燃料極 102 および酸化剤極 108 の触媒の炭素粒子への担持は、一般的に用いられている含浸法によって行うことができる。次に触媒を担持させた炭素粒子と固体高分子電解質粒子を溶媒に分散させ、ペースト状とした後、これを基体に塗布、乾燥させることによって燃料極 102 および酸化剤極 108 を得ることができる。ここで、炭素粒子の粒径は、たとえば $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ とする。触媒粒子の粒径は、たとえば $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ とする。固体高分子電解質粒子の粒径は、たとえば $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ とする。炭素粒子と固体高分子電解質粒子とは、たとえば、重量比で $2 : 1 \sim 40 : 1$ の範囲で用いられる。また、ペースト中の水と溶質との重量比は、たとえば、 $1 : 2 \sim 10 : 1$ 程度とする。基体へのペーストの塗布方法については特に制限がないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。ペーストは、約 $1 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ の厚さで塗布される。ペーストを塗布した後、使用するフッ素樹脂に応じた加熱温度および加熱時間で加熱し、燃料極 102 または酸化剤極 108 が作製される。加熱温度および加熱時間は、用いる材料によって適宜に選択されるが、たとえば、加熱温度 $100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、加熱時間 30 秒間 \sim 30 分とすることができる。

本発明における固体高分子電解質膜 114 は、用いる材料に応じて適宜な方法を採用して作製することができる。たとえば固体高分子電解質膜 114 を有機高分子材料で構成する場合、有機高分子材料を溶媒に溶解ないし分散した液体を、ポリテトラフルオロエチレン等の剥離性シート等の上にキャストして乾燥させることにより得ることができる。

以上のようにして作製した固体高分子電解質膜 114 を、燃料極 102 および酸化剤極 108 で挟み、ホットプレスし、電極-電解質接合体 101 を得る。このとき、両電極の触媒が設けられた面と固体高分子電解質膜 114 とが接するようにする。ホットプレスの条件は、材料に応じて選択されるが、固体高分子電解質膜 114 や電極表面の電解質膜を有機高分子で構成する場合、これらの高分子の軟化温度

やガラス転位温度を超える温度とすることができる。具体的には、例えば、温度100～250℃、圧力5～100kgf/cm²、時間10秒～300秒とする。

ここで、燃料極において反応しなかった液体有機燃料を回収して、再度利用することもできる。このような形態について、図3を参照して説明する。

図3においては、燃料電池100の詳細は、図1と同様であるため省略している。本実施の形態においては、燃料電池の燃料極に燃料を供給する燃料供給部313、燃料電池の燃料極から排出される使用済み燃料を回収する燃料回収部314と、使用済み燃料中の液体有機燃料と上記化合物の濃度を測定するための濃度検知部315と、使用済み液体燃料中の液体有機燃料および上記化合物の濃度を調整するための濃度調整部316とを含む燃料供給系を備えている。また燃料等は、図示されない液体輸送機構によって図中の矢印の方向に移動する。

燃料は、燃料供給部313より燃料電池100の燃料極に供給され、燃料極通過後、燃料回収部314により回収される。二酸化炭素など、燃料極における電極反応により生じた物質は燃料回収部314において分離される。次に回収された燃料は、濃度検知部315に送られ、液体有機燃料および上記化合物の濃度が測定される。この測定結果に基づき、濃度調整部316において液体有機燃料および上記化合物の濃度が適正に調整され、燃料として再生される。こうして再生された燃料は、燃料供給部313に輸送され、燃料電池100の燃料極へ送られる。

このような燃料供給系を備えることにより、燃料を効率的に利用することが可能な燃料電池が実現する。

[実施例]

以下に本発明に係る固体高分子型燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池について実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1)

本実施例に係る燃料電池について図 2 を参照して説明する。

まず燃料極 102 および酸化剤極 108 において触媒となる白金を 3% 含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液 500 g にアセチレンブラック 10 g (デンカブラック (登録商標) ; 電気化学工業社製) を混合させて攪拌後、還元剤として 98% エタノール 60 mL を添加した。この溶液を約 95℃ で 8 時間攪拌混合し、触媒物質と白金微粒子をアセチレンブラック粒子に担持させた。そして、この溶液をろ過、乾燥して触媒担持炭素粒子を得た。白金の担持量はアセチレンブラックの重量に対し 50% 程度であった。

次に、触媒担持炭素粒子 200 mg と 5% ナフィオン (登録商標) 溶液 (アルコール溶液、アルドリッチ・ケミカル社製) 3.5 mL とを混合攪拌し、触媒および炭素粒子表面にナフィオン (登録商標) を吸着させた。こうして得られた分散液を 50℃ にて 3 時間超音波分散器で分散することによりペースト状とした。このペーストをカーボンペーパー (東レ製: TGP-H-120) 上にスクリーン印刷法で 2 mg/cm^2 塗布し、120℃ で乾燥させて電極を得た。

固体高分子電解質膜 114 としては、デュポン社製ナフィオン 117 (登録商標、膜厚 150 μm) を使用した。この固体高分子電解質膜 114 に対し、上記で得た電極を 120℃ で熱圧着して燃料極 102 および酸化剤極 108 とした。

これらの電極により固体高分子電解質膜 114 を挟み、温度 150℃、圧力 10 kgf/cm^2 10 秒間の条件でホットプレスすることにより電極-電解質接合体 101 を作製した。

燃料極 102 に燃料を供給するために、テトラフルオロエチレン樹脂性の燃料用流路 311 を燃料極 102 上に設けた。この燃料用流路 311 には、燃料タンク 307 および廃液タンク 308 を設けた。燃料タンク 307 にはポンプが備えられており、図中の矢印に示されるように、燃料極 102 にメタノールを絶えず供給できるような構成となっている。

また、酸化剤極 108 に酸化剤を供給するために、テトラフルオロエチレン樹脂性の酸化剤用流路 312 を酸化剤極 108 上に設けた。この酸化剤用流路 312 には、酸素コンプレッサー 309 および排気口 310 を設け、図中の矢印に示されるように、酸化剤極 108 に酸素を絶えず供給できるような構成とした。

燃料タンク 307 には、10 wt % メタノール水溶液にジエチレングリコールを溶解させた燃料を注入した。なお、この燃料のジエチレングリコールの濃度は、0.1 mol/L とした。この燃料を 2 mL/min で燃料極 102 に供給した。

また酸化剤極 108 に対しては、酸素コンプレッサー 309 により、1.1 気圧、25℃の酸素を供給した。このような条件で運転し、単位セルの電流電圧特性を測定した。

(実施例 2)

実施例 1 と同様の構成の燃料電池を用い、燃料タンク 307 に注入する燃料として、10 wt % メタノール水溶液にグルコースを溶解させた燃料を注入した。なお、この燃料のグルコースの濃度は、0.1 mol/L とした。この燃料を 2 mL/min で燃料極 102 に供給した。酸素については実施例 1 と同条件とした。このような条件で運転し、単位セルの電流電圧特性を測定した。

(実施例 3)

実施例 1 と同様の構成の燃料電池を用い、燃料タンク 307 に注入する燃料として、10 wt % メタノール水溶液に NaCl を溶解させた燃料を注入した。なお、この燃料の NaCl の濃度は、0.1 mol/L とした。この燃料を 2 mL/min で燃料極 102 に供給した。酸素については実施例 1 と同条件とした。

上記のような条件で運転し、単位セルの電流電圧特性を測定した。

(比較例 1)

実施例 1 と同様の構成の燃料電池を用い、燃料タンク 3 0 7 に注入する燃料として 1 0 wt% メタノール水溶液を用い、2 mL/min で燃料極 1 0 2 に供給した。酸素については実施例 1 と同条件とした。

上記のような条件で運転し、単位セルの電流電圧特性を測定した。

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 の燃料電池の電流電圧特性の測定結果を表 1 に示した。

表1

	開放電圧(V)	短絡電流(mA/cm ²)	最大電力(mW/cm ²)
実施例1	0.64	260	39
実施例2	0.65	280	49
実施例3	0.66	330	54
比較例1	0.6	200	33

実施例 1 ～ 3 における単位セルは、比較例 1 の単位セルと比較して、開放電圧、短絡電流及び最大電力のいずれについても優れていることがわかった。これは、次のような理由によると考えられる。

実施例 1 ～ 3 の単位セルにおいては、燃料にジエチレングリコールあるいはグルコースあるいは NaCl を溶解させているため、固体高分子電解質膜 1 1 4 と燃料極 1 0 2 中に存在する燃料との界面において、酸化剤側から燃料極側への方向の浸透圧が生じる。このため、燃料極から酸化剤極への方向における水分子の移動が抑制されることから、メタノールのクロスオーバーが低減されたことによると考えられる。

特に、実施例 3 の単位セルにおいては、1 分子の NaCl が Na⁺ および Cl⁻ に解離して 2 分子として振る舞うため、実施例 1 および 2 の単位セルより更に大きな浸透圧が生じていると考えられる。また、実施例 3 の単位セルにおいては、燃料中に強電解質が溶解していることから燃料の導電性が高くなっている。このことは、単位セルの内部抵抗の軽減に寄与している。以上のことから、実施例 3 の単位セルの性能が最も優れる結果となったと考えられる。

産業上の利用の可能性

以上説明したように本発明によれば、液体有機燃料のクロスオーバーを抑制することが可能となるため、燃料電池の高出力化及び高燃料効率化を実現することができる。

請求の範囲

1. 固体電解質膜を有する燃料電池用燃料であって、前記燃料は、液体有機燃料と、硫酸を除く化合物であって前記固体電解質膜を透過せず且つ前記液体有機燃料に溶解した化合物とを含む固体電解質型燃料電池用燃料。
2. 前記化合物が非電解質である請求項1に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。
3. 前記化合物が、前記液体有機燃料と異なる有機化合物である請求項1に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。
4. 前記有機化合物が、糖類、アルコール類およびアミン類よりなる群から選択される少なくとも一種である請求項3に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。
5. 前記化合物が強電解質である請求項1に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。
6. 前記強電解質が、塩酸塩、硝酸塩または硫酸塩である請求項5に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。
7. 前記化合物の濃度が $0.1 \text{ mmol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ である請求項1に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。
8. 前記化合物の濃度が $1 \text{ mmol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ である請求項1に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。

9. 前記燃料のpH値が、4～8である請求項1に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。

10. 前記化合物は、電気化学的に不活性であり且つ不揮発性である請求項1に記載の固体電解質型燃料電池用燃料。

11. 燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極と前記酸化剤との間に配置された固体電解質膜とを含む固体電解質型燃料電池の使用方法であって、

液体有機燃料と、硫酸を除く化合物であって前記固体電解質膜を透過せず且つ前記液体有機燃料に溶解した化合物とを含む燃料を、前記燃料極に、供給する固体電解質型燃料電池の使用方法。

12. 前記化合物が非電解質である請求項11に記載の固体電解質型燃料電池の使用方法。

13. 前記化合物が、前記液体有機燃料と異なる有機化合物である請求項11に記載の固体電解質型燃料電池の使用方法。

14. 前記有機化合物が、糖類、アルコール類およびアミン類よりなる群から選択される少なくとも一種である請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の使用法。

15. 前記化合物が強電解質である請求項11に記載の固体電解質型燃料電池の使用方法。

16. 前記強電解質が、塩酸塩、硝酸塩または硫酸塩である請求項15に記載の

固体電解質型燃料電池の使用方法。

17. 前記化合物の濃度が $0.1 \text{ mmol/L} \sim 5 \text{ mmol/L}$ である請求項 11 に記載の固体電解質型燃料電池の使用方法。

18. 前記化合物の濃度が $1 \text{ mmol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ である請求項 11 に記載の固体電解質型燃料電池の使用方法。

19. 前記燃料の pH 値が、4～8 である請求項 11 に記載の固体電解質型燃料電池の使用方法。

20. 前記化合物は、電気化学的に不活性であり且つ不揮発性である請求項 11 に記載の固体電解質型燃料電池の使用方法。

21. 燃料極と、
酸化剤極と、
前記燃料極と前記酸化剤との間に配置された固体電解質膜と、
前記燃料極に供給された燃料とを含む固体電解質型燃料電池であって、
前記燃料は、液体有機燃料と、硫酸を除く化合物であって前記固体電解質膜を透過せず且つ前記液体有機燃料に溶解した化合物とを含む固体電解質型燃料電池。

22. 前記燃料極に前記燃料を供給する供給手段を更に含む請求項 21 に記載の固体電解質型燃料電池。

23. 前記燃料極から排出される燃料を回収する回収手段と、

前記回収手段により回収された燃料中の前記液体有機燃料および前記化合物の濃度を調整する濃度調整手段と、

前記濃度調整手段により濃度が調整された前記燃料を前記供給手段へ輸送する輸送手段とを更に含む請求項 22 に記載の固体電解質型燃料電池。

24. 前記化合物が非電解質である請求項 21 に記載の固体電解質型燃料電池。

25. 前記化合物が、前記液体有機燃料と異なる有機化合物である請求項 21 に記載の固体電解質型燃料電池。

26. 前記有機化合物が、糖類、アルコール類およびアミン類よりなる群から選択される少なくとも一種である請求項 25 に記載の固体電解質型燃料電池。

27. 前記化合物が強電解質である請求項 21 に記載の固体電解質型燃料電池。

28. 前記強電解質が、塩酸塩、硝酸塩または硫酸塩である請求項 27 に記載の固体電解質型燃料電池。

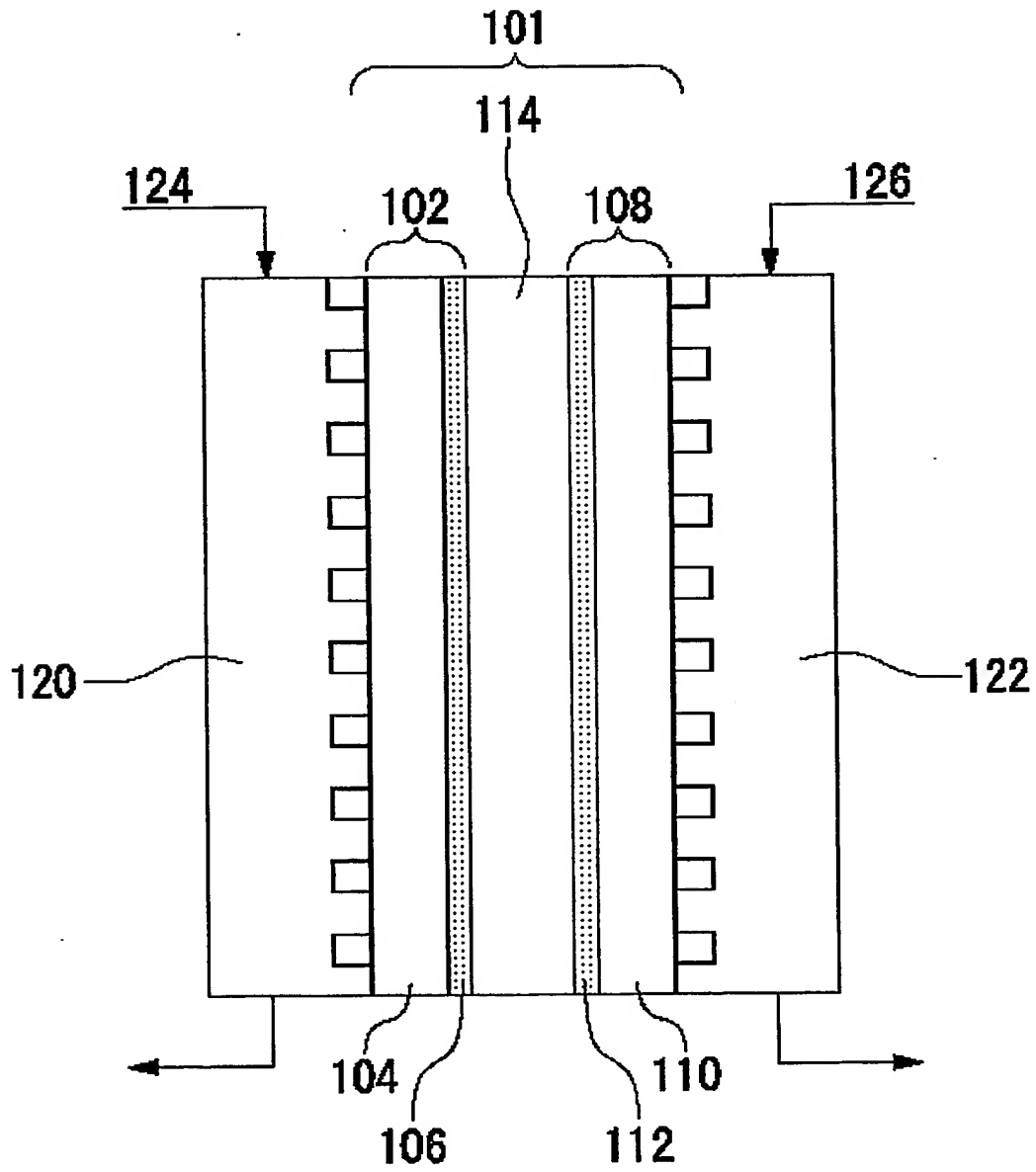
29. 前記化合物の濃度が $0.1 \text{ mmol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ である請求項 21 に記載の固体電解質型燃料電池。

30. 前記化合物の濃度が $1 \text{ mmol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ である請求項 29 に記載の固体電解質型燃料電池。

31. 前記燃料の pH 値が、4～8 である請求項 21 に記載の固体電解質型燃料電池。

3 2. 前記化合物は、電気化学的に不活性であり且つ不揮発性である請求項 2 1 に記載の固体電解質型燃料電池。

図 1



100

図 2

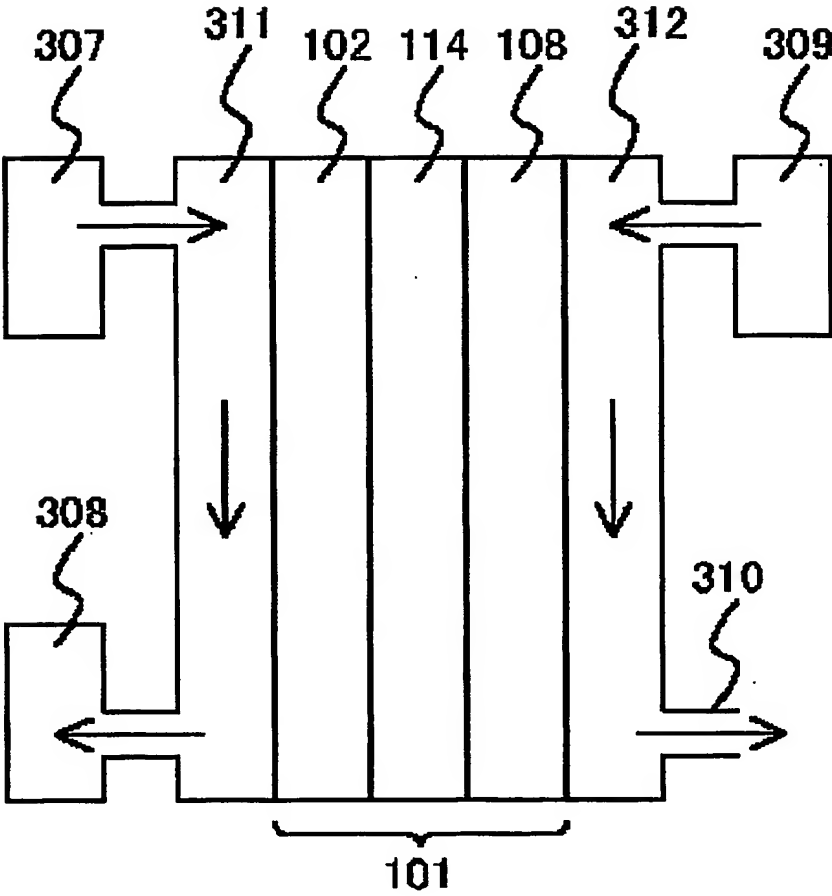
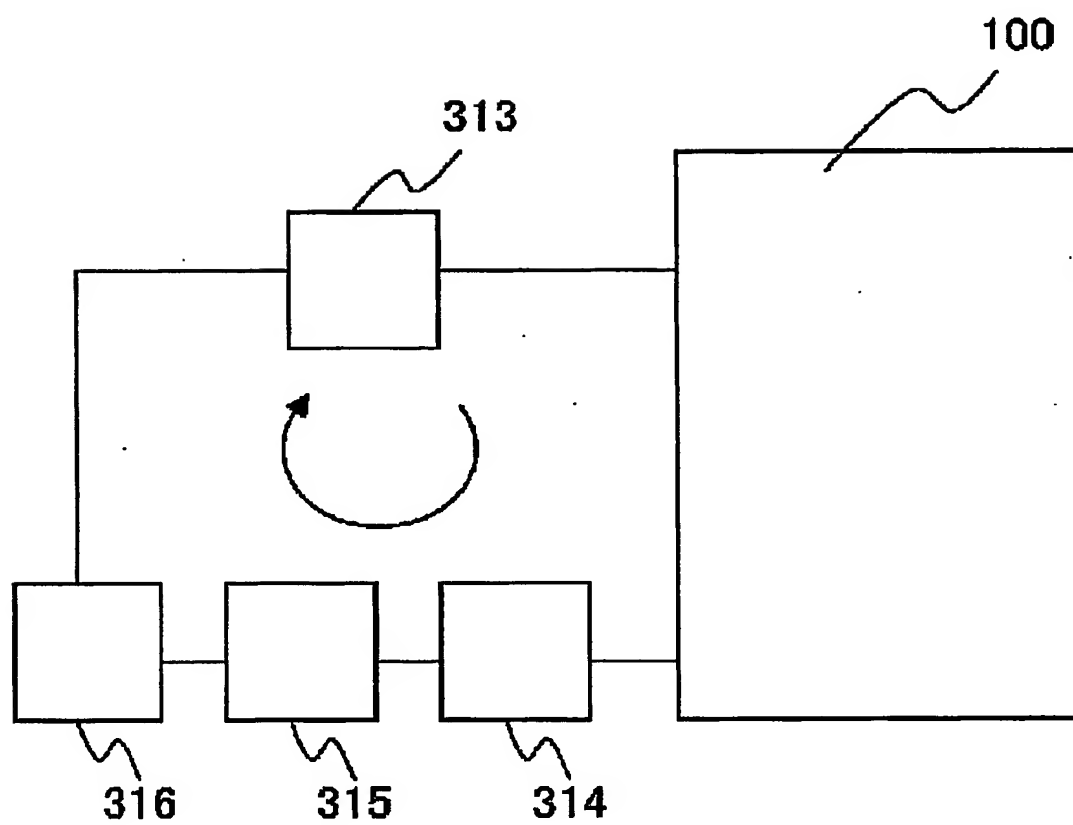


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M8/06, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M8/04, H01M8/06, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-93558 A (Toshiba Corp.), 06 April, 2001 (06.04.01), Full text	1-5, 7-15, 17-22, 24-27, 29-32
Y	(Family: none)	23
A		6, 16, 28
X	JP 10-507572 A (University of Southern California et al.), 21 July, 1998 (21.07.98), Full text	1, 3, 5, 7-11, 13, 15, 17-22, 25, 27, 29-32
Y		23
A	& WO 96/12317 A1 & EP 755576 A1	2, 4, 6, 12, 14, 16, 24, 26, 28
Y	JP 62-64066 A (Hitachi, Ltd.), 20 March, 1987 (20.03.87), Full text (Family: none)	23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2003 (30.09.03)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2003 (21.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08240

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-505511 A (Ballard Power Systems Inc.), 19 February, 2002 (19.02.02), & WO 99/44253 A1 & EP 1060535 A1	1-32
A	JP 62-256380 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 09 November, 1987 (09.11.87), (Family: none)	1-32
A	JP 52-93933 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 08 August, 1977 (08.08.77), (Family: none)	1-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/06, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/04, H01M8/06, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-93558 A (株式会社東芝) 2001.04.06, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 7-15, 17- 22, 24-27, 29- 32
Y		23
A		6, 16, 28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-507572 A (ユニバーシティ オブ サザン カリフォルニア 外1名) 1998. 07. 21, 全文 &WO 96/12317 A1& EP 755576 A1	1, 3, 5, 7-11, 13, 15, 17-22, 25, 27, 29-32
Y		23
A		2, 4, 6, 12, 14, 16, 24, 26, 28
Y	JP 62-64066 A (株式会社日立製作所) 1987. 03. 20, 全文 (ファミリーなし)	23
A	JP 2002-505511 A (バラード パワー システム ズ インコーポレイティド) 2002. 02. 19 &WO 99/44253 A1& EP 1060535 A1	1-32
A	JP 62-256380 A (新神戸電機株式会社) 1987. 11. 09 (ファミリーなし)	1-32
A	JP 52-93933 A (新神戸電機株式会社) 1977. 08. 08 (ファミリーなし)	1-32